

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-203853

(P2004-203853A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 211/46

B01J 31/02

F1

C07D 211/46

B01J 31/02

テーマコード (参考)

4C054

4G069

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2003-84883 (P2003-84883)
 (22) 出願日 平成15年3月26日 (2003.3.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-312526 (P2002-312526)
 (32) 優先日 平成14年10月28日 (2002.10.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002886
 大日本インキ化学工業株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100088764
 弁理士 高橋 勝利
 (72) 発明者 山村 和夫
 大阪府堺市上野芝向ヶ丘町1-13-19
 (72) 発明者 大岡 正隆
 奈良県生駒市鹿ノ台北3-202
 Fターム (参考) 4C054 AA02 BB03 CC01 DD04 DD08
 EE01 FF26
 4C069 AA02 AA06 AA08 BA21A BA21B
 BD15A BD15B BE19A BE19B BE22A
 BE22B BE33A BE33B CB25 CB75
 DA02 FA01

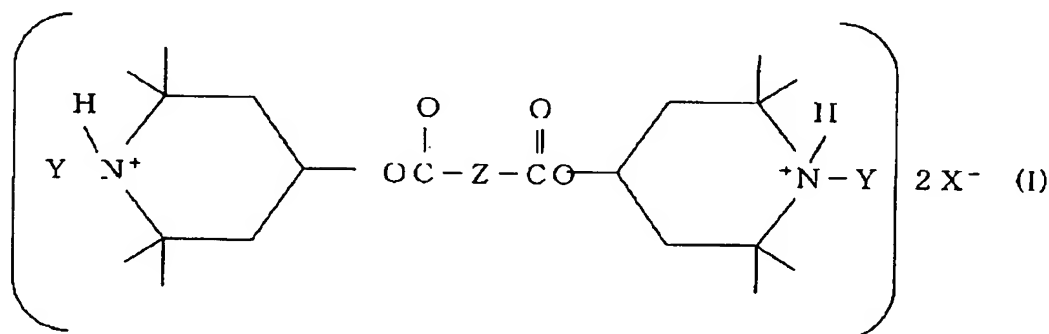
(54) 【発明の名称】 テトラメチルピペリジン誘導体の有機スルホン酸塩及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 テトラメチルピペリジン誘導体を塩基とする新規な有機スルホン酸塩及びその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 特定構造を有するテトラメチルピペリジン誘導体と $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3\text{H}$ 及び $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ からなる群から選ばれたフッ素置換有機スルホン酸とを反応させることにより、式 (I) で示されるテトラメチルピペリジン誘導体の有機スルホン酸塩を得る。

【化1】

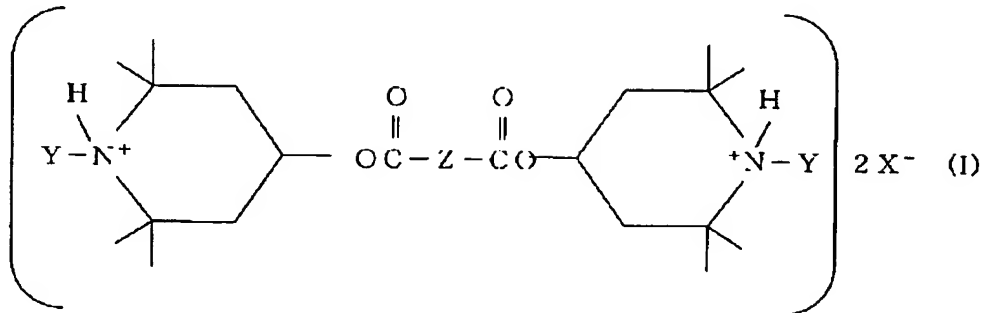


【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で示されるテトラメチルピペリジン誘導体の有機スルホン酸塩。

【化1】



10

(式中、Xは $\text{CHF}_2\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ あるいは $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ を表し、Yは水素原子、炭素数=1~5のアルキル基、炭素数=1~10のアルコキシ基あるいは炭素数=2~5のアルカノイル基を表し、Z=-(CH_2) $_n$ -($n=1\sim 10$)のアルキレン基を表す。)

20

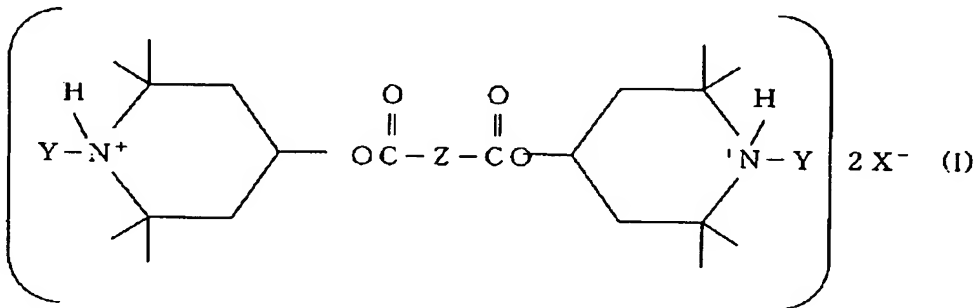
【請求項2】

前記したXが CF_3SO_3^- で、Yが水素原子、メチル基、アセチル基のいずれかで、Zがオクタメチレン基である請求項1に記載の塩。

【請求項3】

式(I1)で示されるテトラメチルピペリジン誘導体と $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3\text{H}$ 及び $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ からなる群から選ばれたフッ素置換有機スルホン酸とを反応させることを特徴とする式(I)で示される、テトラメチルピペリジン誘導体の有機スルホン酸塩の製造方法。

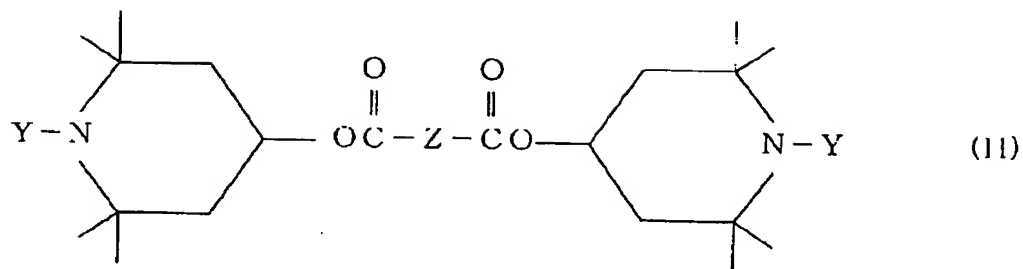
【化2】



30

(式中、Xは $\text{CHF}_2\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ あるいは $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ を表し、Yは水素原子、炭素数=1~5のアルキル基、炭素数=1~10のアルコキシ基あるいは炭素数=2~5のアルカノイル基を表し、Z=-(CH_2) $_n$ -($n=1\sim 10$)のアルキレン基を表す。)

【化 3】



(式中、Y、Zは、それぞれ前記したものと同一。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、テトラメチルピペリジン誘導体の有機スルホン酸塩に関する。本発明が提供するこの塩は、カルボン酸類とアルコール類とのエステル化反応やカルボン酸エステル類とアルコール類のエステル交換反応の触媒として、あるいは、樹脂の硬化用触媒として有用なものである。

【0002】

【従来の技術】

アミンの無機酸塩、カルボン酸塩、または、有機スルホン酸塩としては、従来から極めて多数の化合物が知られている。有機スルホン酸の中でもフッ素置換有機スルホン酸は強酸として知られており、従って塩基性の低いアミンとであっても塩を形成できることが知られている。

【0003】

例えば、各種の塩基性の低いアミンのトリフルオロメタンスルホン酸塩についての報告がある（例えば、非特許文献1参照。）。かかる塩は、カルボン酸類とアルコール類とのエステル化反応やカルボン酸エステル類とアルコール類のエステル交換反応に対する触媒効果を有することが知られている。しかしながら、塩基性の低いアミンのトリフルオロメタンスルホン酸塩の中でも、上記エステル化反応やエステル交換反応に対する触媒活性が高いものは、着色化する傾向があり、特に樹脂の硬化用触媒として100℃以上の比較的高温で用いた場合には、着色化の傾向が顕著である。

【0004】

一方、窒素原子のα位に多くのメチル基を置換基として有する、テトラメチルピペリジン誘導体と、トリフルオロメタンスルホン酸の如きフッ素原子置換アルカンスルホン酸との塩は、従来、全く知られていない。

【0005】

【非特許文献1】

Tetrahedron Letter誌、41巻、5249-5252頁、2000年

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、テトラメチルピペリジン誘導体を塩基とする新規な有機スルホン酸塩及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するべく検討した結果、テトラメチルピペリジン誘導体と特定の有機スルホン酸が発熱反応し新規な塩を与えることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

すなわち、本発明は、

10

20

30

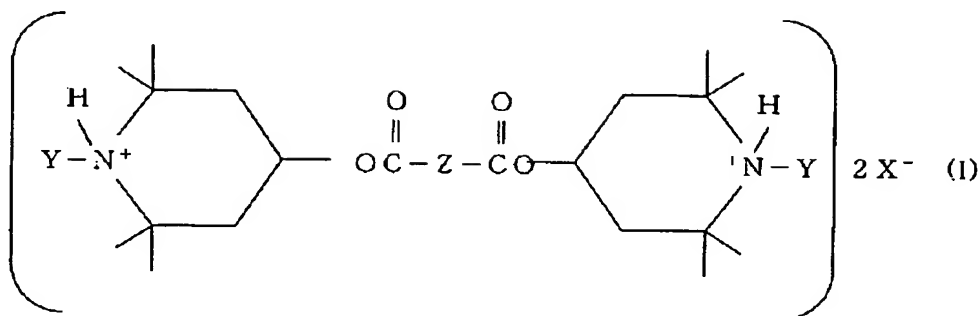
40

50

下式 (I) で示されるテトラメチルピペリジン誘導体の有機スルホン酸塩、を提供するものである。

【0009】

【化4】



10

【0010】

(式中、Xは $\text{CHF}_2\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ あるいは $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ を表し、Yは水素原子、炭素数=1~5のアルキル基、炭素数=1~10のアルコキシ基あるいは炭素数=2~5のアルカノイル基を表し、Z=-(C₂₀H₂)_n-(n=1~10)のアルキレン基を表す。)

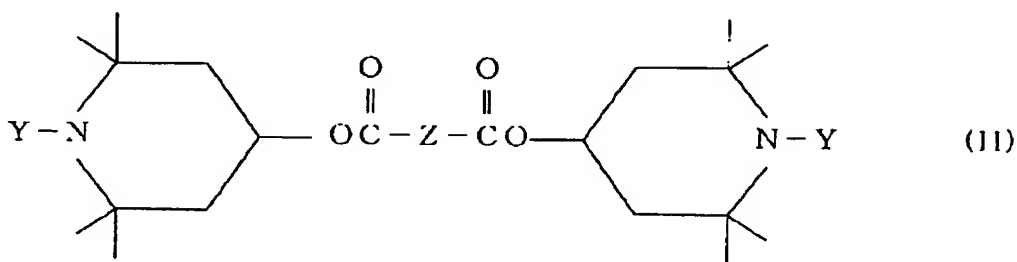
【0011】

また、本発明は、

下記式 (II) で示されるテトラメチルピペリジン誘導体と $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3\text{H}$ 及び $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ からなる群から選ばれたフッ素置換有機スルホン酸とを反応させることを特徴とする前記式 (I) で示される、テトラメチルピペリジン誘導体の有機スルホン酸塩の製造方法、を提供するものである。

【0012】

【化5】



30

【0013】

(式中、Y、Zは、それぞれ前記したものと同じ。)

【0014】

【発明の実施の形態】

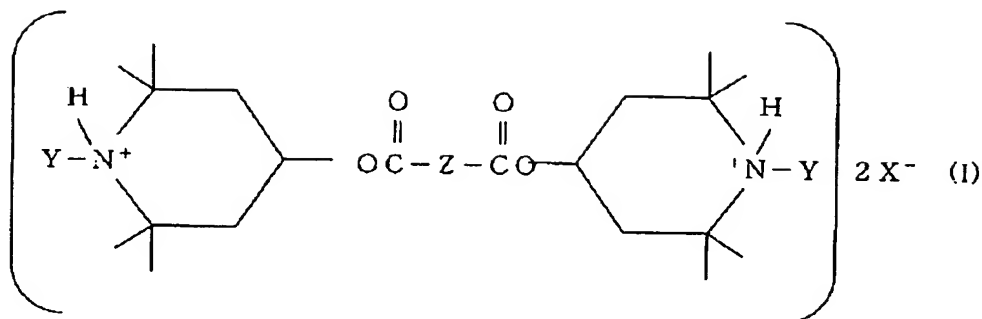
以下に、本発明の実施の形態について、詳述する。

本発明のテトラメチルピペリジン誘導体の有機スルホン酸塩とは、下式 (I) なる構造を有するものである。

【0015】

【化6】

40



【 0 0 1 6 】

(式中、Xは $\text{CHF}_2\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ あるいは $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ を表し、Yは水素原子、炭素数=1~5のアルキル基、炭素数=1~10のアルコキシ基あるいは炭素数=2~5のアルカノイル基を表し、Z=- $(\text{CH}_2)_n$ - $(n=1\sim 10)$ のアルキレン基を表す。)

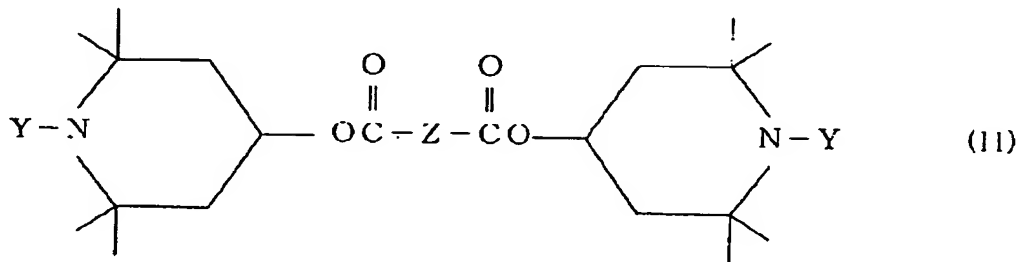
【 0 0 1 7 】

そして、上記本発明のテトラメチルピペリジン誘導体の有機スルホン酸塩は、下式 (I I) で示されるテトラメチルピペリジン誘導体と $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3\text{H}$ 及び $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ からなる群から選ばれたフッ素置換有機スルホン酸とを反応させることにより製造することができる。

20

【 0 0 1 8 】

【 化 7 】



30

【 0 0 1 9 】

上記した式 (I I) に含有されるYは、水素原子、炭素数が1~5のアルキル基、炭素数が1~10のアルコキシ基あるいは炭素数が2~5のアルカノイル基を表すものである。またZは炭素数が1~10のアルキレン基を表すものである。

【 0 0 2 0 】

本発明のテトラメチルピペリジン誘導体の有機スルホン酸塩の具体例としては、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) マロネート・ジフルオロメタンスル 40
フオン酸塩、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) マロネート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) マロネート・ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) マロネート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) マロネート・ノナフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) サクシネート・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) サクシネート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) サクシネート・ペンタフルオロエタンスルホン 50
酸塩、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) サクシネート・ヘプタ

【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

タンスルホン酸塩、

【0025】

ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート・ペンタフル
オロエタンスルホン酸塩、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニ
ル)セバケート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1, 2, 2, 6, 6-
ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート・ノナフルオロブタンスルホン酸塩、ビ
ス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエート・ジフ
ルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジ
ニル)ドデカンジオエート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1, 2, 2, 6
, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエート・ペンタフルオロエタン
スルホン酸塩、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)ドデカン
ジオエート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペン
タメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエート・ノナフルオロブタンスルホン酸塩

10

【0026】

ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・ジ
フルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4
-ピペリジニル)マロネート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-
2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・ペンタフルオロエタン
スルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) 20
)マロネート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6
, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・ノナフルオロブタンスルホン酸
塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)サクシネー
ト・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチ
ル-4-ピペリジニル)サクシネート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-
エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)サクシネート・ペンタフル
オロエタンスルホン酸塩、

【0027】

ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)サクシネート・
ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメ
チル-4-ピペリジニル)サクシネート・ノナフルオロブタンスルホン酸塩、ビス(1
-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)アジペート・ジフルオロ
メタンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリ
ジニル)アジペート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2,
6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)アジペート・ペンタフルオロエタンスルフ
ォン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)アジペ
ート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テ
トラメチル-4-ピペリジニル)アジペート・ノナフルオロブタンスルホン酸塩、

30

【0028】

ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート・ジ
フルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4
-ピペリジニル)セバケート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-
2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート・ペンタフルオロエタン
スルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)
)セバケート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6
, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート・ノナフルオロブタンスルホン酸
塩、

40

【0029】

ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエ
ート・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメ

50

【 0 0 3 0 】

10

【 0 0 3 1 】

20

【 0 0 3 2 】

40

【 0 0 3 3 】

【 0 0 3 4 】

ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・ノナフルオロブタンスルホン酸塩、

【0035】

ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)サクシネート 10
・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)サクシネート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)サクシネート・ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)サクシネート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)サクシネート・ノナフルオロブタンスルホン酸塩、

【0036】

ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)アジペート・ 20
ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)アジペート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)アジペート・ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバセート・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバセート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバセート・ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバセート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバセート・ノ 30
ナフルオロブタンスルホン酸塩、

【0037】

ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオ 40
エート・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエート・ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエート・ノナフルオロブタンスルホン酸塩、

【0038】

ビス(1-プロピオニル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート
・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-プロピオニル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-プロピオニル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ビス(1-プロピオニル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1-プロピオニル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)マロネート・ノ 50
ナフルオロブタンスルホン酸塩、

【0039】

ビス(1-プロピオニル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)サクシネ 50

【 0 0 4 0 】

【 0 0 4 1 】

【 0 0 4 2 】

【 0 0 4 3 】

【 0 0 4 4 】

ビス（１－ペンタノイル－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）サクシネート・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス（１－ペンタノイル－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）サクシネート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス（１－ペンタノイル－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）サクシネート・ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ビス（１－ペンタノイル－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）サクシネート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸

【 0 0 4 5 】

10

【 0 0 4 6 】

20

【 0 0 4 7 】

30

【 0 0 4 8 】

40

【 0 0 4 9 】

50

【 0 0 5 6 】

【 0 0 5 7 】

【 0 0 5 8 】

【 0 0 5 9 】

【 0 0 6 0 】

ビス（１－オクトキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）セバセート・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス（１－オクトキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）セバセート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス（１－オクトキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）セバセート・ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ビス（１－オクトキシ－２，２，６，６－テトラメチル－

【 0 0 6 1 】

【 0 0 6 2 】

【 0 0 6 3 】

【 0 0 6 4 】

【 0 0 6 5 】

ビス（１－（２－エチル）ヘキシルオキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）セバケート・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス（１－（２－エチル）ヘキシルオキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）セバケート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス（１－（２－エチル）ヘキシルオキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）セバケート・ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ビス（１－（２－エチル）ヘキシルオキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）セバケート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス（１－（２－エチ

50

ジオエート・ジフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-デシロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエート・トリフルオロメタンスルホン酸塩、ビス(1-デシロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエート・ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ビス(1-デシロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエート・ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、ビス(1-デシロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ドデカンジオエート・ノナフルオロブタンスルホン酸塩、などを挙げる事が出来る。

【0072】

そして、式(I)に含有されるYとしては、水素原子、炭素数=1~5のアルキル基あるいは炭素数=1~5のアルカノイル基であれば良く、前記した触媒としての活性の観点からは、メチル基あるいはアセチル基が好ましい。

【0073】

次に、上記した式(II)で表されるテトラメチルピペリジン誘導体と上記した有機スルホン酸とを反応させて、スルホン酸塩(I)を製造するに際して、テトラメチルピペリジン誘導体と有機スルホン酸との使用比率は、これらのモル比率が10:1~1:20の範囲内であれば良く、5:1~1:10モル比率が好ましく、1.75:1~1:2.5が更に好ましい。

【0074】

そして、この反応は発熱を伴うので、冷却下で行うのが良く、その反応温度としては、概ね、0~50℃程度が好ましく、0℃~室温が更に好ましい。

【0075】

テトラメチルピペリジン誘導体あるいは有機スルホン酸が固体状、粉末状、結晶状の場合にあっては溶剤を用いて反応を行えば良い。そしてその際に用いる溶剤としては、有機スルホン酸と反応しない溶剤であれば良く、かかる溶剤の代表的なものとしては、

【0076】

トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-オクタンのような各種の炭化水素系溶剤；

【0077】

酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、エチル-2-エトキシプロピオネート、2-エトキシエチルアセテートのような各種のエステル系溶剤；

【0078】

メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノンのような各種のケトン系溶剤；

【0079】

メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、2-エトキシプロパノールのような各種のアルコール系溶剤；

【0080】

ジブチルエーテル、2-エトキシエチルエチルエーテル、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタンのような各種のエーテル系溶剤；更には水などであるが、これらは、単独使用でも2種以上の併用でも良い。

【0081】

反応させる方法としては、テトラメチルピペリジン誘導体に有機スルホン酸を添加しても良く、有機スルホン酸にテトラメチルピペリジン誘導体を添加しても良い。

また、溶剤中に両成分を添加反応させても良い。

【0082】

そして、当該反応は一種の中和反応であることから、反応時間としては、概ね10分から数時間程度でよい。

【0083】

反応が終了した後は、一般的に用いられる単離方法、すなわち、目的の塩が溶剤に不溶で析出している場合にあってはこれを濾別すれば良く、溶剤に溶解している場合に有っては脱溶剤法あるいは沈殿法によって目的塩を得ることが出来る。そして必要に応じて、溶剤洗浄法や再結晶法、再沈殿法など各種の方法によって目的の塩を精製することも出来る。

【 0 0 8 4 】

本発明のテトラメチルピペリジン誘導体の有機スルホン酸塩は、その用途が特に限定されるものではないが、各種酸触媒反応の酸触媒等として有用であり、特にカルボン酸類とアルコール類とのエステル化反応やカルボン酸エステル類とアルコール類のエステル交換反応の触媒として、あるいは、樹脂の硬化用触媒として優れた効果が得られるものである。

【 0 0 8 5 】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、一層、具体的に説明することにするが、本発明は、これらの例のみに限定されるものではない。なお、以下において、部および％は、特に断りの無い限り、すべて重量基準であるものとする。

【 0 0 8 6 】

実施例 1

【ビス（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジニル）セバケート・トリフルオロメタンスルホン酸のモル比 1：2 の塩】

攪拌機、滴下漏斗および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、ビス（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジニル）セバケートの 48 部と、トルエンの 90 部、メタノールの 10 部を仕込んだ。窒素雰囲気下に攪拌し、反応容器の内容物を約 5℃ に冷却した。ついで、同温度で、トリフルオロメタンスルホン酸の 30 部を 1 時間に亘って滴下した。

【 0 0 8 7 】

滴下終了後、さらに 5 時間のあいだ反応を継続した。反応後、トルエンとメタノールを減圧下で留去して、78 部の白色粉末状化合物を得た。収率＝100％。融点＝73～76℃。

【 0 0 8 8 】

このものの IR スペクトルデータを以下に示す。

IR (cm⁻¹) 1,738、1,240、1,230、1,170 と 1,033 (ν_{so₃-})、639。

【 0 0 8 9 】

上記の IR スペクトルに示したように、トリフルオロメタンスルホン酸に由来する 1,199 cm⁻¹ の鋭い吸収が全く見られず、スルホン酸塩のスルフォネートアニオンに帰属される 1,170 と 1,033 cm⁻¹ の 2 本の特徴的な吸収ピーク (ν_{so₃-}) が見られたことから、生成物がビス（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジニル）セバケート・トリフルオロメタンスルホン酸のモル比 1：2 の塩であることを確認した。

【 0 0 9 0 】

実施例 2

【ビス（1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジニル）セバケート・トリフルオロメタンスルホン酸のモル比 1：2 の塩】

実施例 1 と同様の反応装置に、ビス（1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジニル）セバケートの 50.8 部と、トルエンの 100 部を仕込んだ。この混合物を、窒素雰囲気下、攪拌しながら約 5℃ に冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸の 30 部を 1 時間に亘って滴下した。

【 0 0 9 1 】

滴下終了後、さらに 5 時間のあいだ反応を継続した。トルエンを減圧下で留去して、80.8 部の白色粉末状化合物を得た。収率＝100％。融点＝92～95℃。

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

50

このものは以下の I R スペクトルを示す。

I R (cm^{-1}) 1, 740 ($\nu_{\text{C=O}}$)、1, 245、1, 170 と 1, 036 ($\nu_{\text{SO}_3^-}$)、640。

【 0 0 9 3 】

上記の I R スペクトルに示したように、トリフルオロメタンスルホン酸に由来する 1, 199 cm^{-1} の鋭い吸収が全く見られず、スルホン酸塩のスルフォネートアニオンに帰属される 1, 170 と 1, 036 cm^{-1} の 2 本の特徴的な吸収ピーク ($\nu_{\text{SO}_3^-}$) が見られたことから、生成物がビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート・トリフルオロメタンスルホン酸モル比 1 : 2 の塩であることを確認した。

10

【 0 0 9 4 】

実施例 3

【ビス (1 - アセチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート・トリフルオロメタンスルホン酸のモル比 1 : 2 の塩】

ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル) セバケートに代えて、ビス (1 - アセチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) セバケートの 56.4 部を用いた他は、実施例 2 と同じ操作を行って、86.4 部の固体状化合物を得た。収率 = 100 %。融点 = 44 ~ 47 °C。

【 0 0 9 5 】

このものの I R スペクトルの主要な吸収を以下に示した。

20

I R (cm^{-1}) 1, 693、1, 655、1, 288、1, 235、1, 164 と 1, 030 ($\nu_{\text{SO}_3^-}$)、640。

【 0 0 9 6 】

上記の I R スペクトルに示したように、トリフルオロメタンスルホン酸に由来する 1, 199 cm^{-1} の鋭い吸収が全く見られず、スルホン酸塩のスルフォネートアニオンに帰属される 1, 164 と 1, 030 cm^{-1} の 2 本の特徴的な吸収ピーク ($\nu_{\text{SO}_3^-}$) が見られたことから、生成物がビス (1 - アセチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート・トリフルオロメタンスルホン酸モル比 1 : 2 の塩であることを確認した。

【 0 0 9 7 】

30

【発明の効果】

本発明によれば、テトラメチルピペリジン誘導体と特定の有機スルホン酸との反応により新規な塩を得ることができ、特にカルボン酸類とアルコール類とのエステル化反応やカルボン酸エステル類とアルコール類のエステル交換反応、樹脂の硬化反応の触媒として、優れた効果が得られる。